

HIDROGÉNION ÉS NITRÁTION MEGHATÁROZÁSI MÓDSZEREK

(A Maucha-féle félmikro pH meghatározási, valamint a Winkler-féle brucinos nitrátmeghatározási módszerek módosítása.)

ENTZ BÉLA

Érkezett: 1957. január 31.

A víz hidrogénion-koncentrációjának meghatározására mind a terepen, mind laboratóriumi körülmények között kiválóan alkalmas MAUCHA félmikro terepmódszere (MAUCHA 1947, 358—361), mely 2,78—10,48 pH értékek között alkalmas a meghatározásra. Amint MAUCHA közölt táblázataiból is kitűnik, a módszer a különböző pH értékek mellett nem egyenlő pontosságú. Míg például 7,7 és 8,2 pH értékek között még 0,05 pH értékek kiértékelésére is alkalmas, addig 8,3 és 8,8 értékek között csupán 0,1, sőt 0,2 pH értékek állapíthatók meg vele biztosan. Miután hazai természetes vizeinkben gyakran találkozunk ilyen értékekkel, a Balatonban pedig a hidrogénion-koncentráció csaknem mindig ezek körül az értékek körül mozog, nem látszott érdektelennek olyan módszer kidolgozása, amely éppen a fenti határok közötti (8,3—8,8) értékek pontosabb megállapítására is alkalmas. Ez annál inkább látszott célszerűnek, mert ez értékek közé esik az a labilis pont, ahol szabad széndioxid még éppen előfordulhat a vízben, illetőleg ahol már csak szabad karbonát található.

Tekintettel arra, hogy a MAUCHA által közölt táblázatokban (MAUCHA o. c. 360 és 361) a fenolftalein indikátor 1 cseppjével, illetőleg a m-nitrofenol, 11 cseppjével mérhető pH értékek (8,45, illetőleg 8,42) nem állapíthatók meg teljes bizonyossággal — egyrészt az indikátor igen erős hígítása (fenolftalein), másrészt túlságosan erős koncentrációja (m-nitrofenol) miatt, a fenolftalein színárnyalatának erősítésére koncentráltabb indikátor oldatot állítottam elő. Egyúttal felhasználva így a fenolftalein erősebb színárnyalati különbségei által kínálkozó lehetőséget, a módszer érzékenységének fokozására az alappróbához töményebb, az összehasonlító próbához pedig hígabb indikátoroldatot adagoltam. Különböző hígításokkal való kísérletezés után az alapoldat részére egy 0,25%-os fenolftalein oldat, míg az összehasonlító próbához ennél többször hígabb, vagyis 0,02%-os oldat mutatkozott a legmegfelelőbbnek. Bár MICHAELIS elméleti megfontolása alapján az összehasonlításnál fontos, hogy az alappróbához és az összehasonlító próbához azonos koncentrációjú indikátort adagoljunk (MICHAELIS u. KRÜGER 1921), a SÖRENSEN—CLARK-féle pufferoldatokkal (BÁNYAI et al. 1955), valamint azonos koncentrációjú oldatokkal való összehasonlítás eredményeképpen e kis pH tartományban

(8,3—8,8) gyakorlatilag a különböző koncentrációjú oldatok használata megengedhetőnek bizonyul, mert a feltétlen jelentkező hibák a kis körzet miatt a meghatározási hiba határain belül esnek. Ezek szerint MAUCHA módszerének alapul vételével az alapróbához 20 csepp 0,25%-os alkoholos fenolftalein oldatot cseppentettem, míg az összehasonlító próbához cseppenként 0,02%-os fenolftaleint adagoltam. Természetesen az összehasonlító próbához — MAUCHA módszerének megfelelően — előzőleg 0,5 ml (20 csepp) seignette-sós kétszer normál szódaoldatot adagoltunk. Ilyen körülmények között állíthattuk össze az alábbi táblázatot a SÖRENSEN—CLARK-féle pufferoldatok (BÁNYAI et al. 1955) segítségével.

Táblázat

1	2	1	2	1	2
4	8,31	11	8,55	18	8,67
5	8,36	12	8,57	19	8,68
6	8,40	13	8,59	20	8,69
7	8,43	14	8,61	21	8,70
8	8,46	15	8,63	22	8,71
9	8,49	16	8,64	23—24	8,72
10	8,52	17	8,66	25—26	8,74

1 = az adagolt 0,02%-os fenolftalein oldat cseppszáma.
2 = a cseppszámoknak megfelelő pH érték.

A meghatározás menete a következő. Két MAUCHA—féle, 10 ml-nél körjellel ellátott kémcsövet használunk. Az egyikbe (alapróba) 10 ml vizsgálandó vizet töltünk, majd hozzáadunk 20 csepp 0,25%-os fenolftalein oldatot. A másik kémcsőbe (összehasonlító próba) 20 csepp nátriumkarbonát oldatot csepegtetünk, majd a körjelig feltöltjük a vizsgálandó vízzel. Ezután az összehasonlító próbához cseppenként addig adagolunk 0,05%-os fenolftalein oldatot, míg a két minta színe felülről nézve fehér alap fölött megegyezik. A végrehajtás tehát teljesen megegyezik MAUCHA módszerével, csupán a használt fenolftalein oldatok koncentrációjában van eltérés. Megjegyzendő, hogy a módszer pontosságát növeli, ha a meghatározáshoz használt kémcsövekben a 10 ml-es vízoszlop magassága azonos, vagyis ha a 10 ml-es körjel azonos magasságban van.

A használt oldatok a következők:

1. 0,25%-os fenolftalein oldat. (2,5 g fenolftaleint oldunk 96%-os etilalkoholban 1000 ml-re.)
2. 0,02%-os fenolftalein oldat. (0,2 g fenolftaleint oldunk 96%-os etilalkoholban 1000 ml-re.)
3. 106 g 100 C°-on szárított vízmentes nátriumkarbonátot és 400 g seignette sót (KNa. C₄H₄O₆. 4H₂O) egy literre oldunk, majd vattaszűrőn átszűrjük.

NO₃⁻. A Winkler-féle brucínus, kolorimetriás nitrátmeghatározási módszert (MAUCHA 1930) átdolgozva alkalmaztam az ún. MAUCHA—féle félmikrocsepegtetős módszerre. Az eljárás menetét az alábbiakban vázolhatjuk.

2 db MAUCHA-féle csiszolt üveg dugós, 10 ml-nél körjelzéssel ellátott kémcsőbe bemérünk egyenként 2,5 ml vizet. Az első csőbe (alapróba) a vizsgálandó vízből, a másik csőbe (összehasonlító próba) pedig desztillált

vízből mérjük be az említett mennyiséget. A kis mennyiségek lehetővé teszik, hogy elkerüljük a WINKLER-féle különleges alakú üvegedények használatát. Ezután mindkét próbához 6 csepp kloroformos brucínoldatot cseppentünk. Két csepp tömény kénsav hozzácseppentése után a mintákat többszöri felborítással összeelegyítjük. Ezt követően, óvatosan 7,5 ml tömény kénsavat rétegezőnk mindkét vízminta alá úgy, hogy a két folyadék összeelegyedését elkerüljük és így az esetleges fölforrást és az ezúton előállható nitrátvesztést elkerüljük. Ennek megtörténte után a próbákat lapított végű üvegbot fel-lefelé való mozgatásával óvatosan összeelegyítjük. Az első néhány „köpülő mozdulattal” csupán a kénsav felső rétegét elegyítjük a vízzel, majd fokozatosan (kb. 6—8 keverő mozdulattal) elegyítjük a vízminták egész tartalmát a kénsav teljes mennyiségével. Kis gyakorlattal könnyen elérhető, hogy az összekeverésnél a próbák erősen felmelegedjenek, ami a megfelelő gyors színképződéshez szükséges, anélkül azonban, hogy a minták felforrjanak. Ezután az összehasonlító próbához cseppentő pipettával annyi káliumnitrát mérőoldatot csepegtetünk, míg a felkeverés útján előálló színárnyalat az összehasonlító próbában megegyezik az alapróba színével. Az összehasonlítás felülről, fehér alapon történik. Miután a megfelelő szín gyorsan és biztosan csak forró próbában nyerhető, a meghatározásokat gyorsan kell végezni és szükség esetén a kontrollt, mint az eredeti WINKLER-féle eljárásban, melegíteni kell. A kénsavnak az eredeti WINKLER módszernél nagyobb fölöslegben való alkalmazása a színárnyalat keletkezésének gyorsaságát és biztosságát előnyösen befolyásolja. A módszer pontosságát növeli a brucínnak oldott alakban való adagolása, miután a kristályos brucín közvetlen pontos adagolása igen időtrábló munka, egyenlőtlen adagolás pedig komoly hibaforrást jelent. A módszer közvetlenül alkalmazható 1 mg/l—60 mg/l NO_3^- -t tartalmazó vízminták analizésénél, bár színösszehasonlításra különösen 2 mg/l—30 mg/l között a legalkalmasabb. A szélső határokon kívüleső nitrátértékek meghatározásánál szükséges az eredeti vízminta hígítása, illetőleg töményítése. Amennyiben sorozatos meghatározásokról van szó, célszerű előre megfelelő hígítású nitrátoldatok elkészítése és ezekből megfelelő színskála összeállítása. Az így elkészített összehasonlító próbák hónapokig tárolhatók. A színösszehasonlítás az előre elkészített összehasonlító próbákkal a alapróbák kihűlése után végezendő el.

A felhasznált cseppek számából a nitrácion mennyiségét a következőképpen számíthatjuk ki: $\text{NO}_3^- \text{ mg/l} = 20 \cdot n \cdot v \cdot x$, ahol n = a káliumnitrát oldatból elfogyott cseppek száma, v = a csepptérfogat és x = arányossági tényező, mely az eredeti vízminta hígításának, illetőleg sűrítésének arányát fejezi ki. Megjegyzendő, hogy az eredeti WINKLER-féle módszerrel azonosan, a fenti eljárás nem csupán a nitrát, hanem a nitritionokat is reakcióba hozza. Így, ha a víz nitritionokat is tartalmaz, annak előzetesen meghatározott mennyiségét az 1,348 szorzószámmal való szorzás útján átszámítjuk nitrácionra és azt a talált nitráciontartalomtól kivonjuk (MAUCHA 1930, 132).

Az eljáráshoz a MAUCHA-féle üvegdugós kémcsöveken és cseppentő pipettákon kívül szükség van egy, a hossz tengelyre merőlegesen lapított végű üvegbotra. A lapítás mértéke olyan legyen, hogy a lapított rész átmérője a kémcső átmérőjének mintegy $\frac{2}{3}$ -ával legyen egyenlő.

A használt oldatok a következők:

1. Tömény, nitrátmentes kénsav.

2. HAASE-féle kloroformos brucinoldat. Az oldat úgy készül, hogy 5 g brucint oldunk kloroformban 100 ml-re. Megjegyzendő, hogy az oldat két hétnél tovább nem tartható el.

3. Káliumnitrát mérőoldat. Ennek az oldatnak minden millilitere 0,5 mg nitrátot tartalmaz. Ennek megfelelően 0,0815 g KNO_3 oldandó 1 literre.

Összefoglalás

Természetes vizek pH-jának meghatározására 8,3—8,8 pH-értékhatárok között a MAUCHA-féle félmikro módszer *kiválóan* alkalmas, ha az alapróbához 20 csepp 0,25%-os, az összehasonlító próbához pedig cseppenként 0,02%-os alkoholos fenolftalein oldatot csepegtetünk. A megfelelő értékeket 1. a táblázatban.

A WINKLER-féle nitrátmeghatározási módszerre alkalmaztam módosításokkal a MAUCHA-féle cseppentős eljárást. A meghatározás 2,5 ml vizsgálati anyagban történik 2 csepp tömény kénsav és 6 csepp HAASE-féle kloroformos brucinoldat hozzáadása, majd 7,5 ml tömény kénsav alárétegzése útján. A vizsgálati minták és a kénsav összekeverése lapított végű üvegbot fel-lemozgatásával történik. Az összehasonlító oldathoz olyan KNO_3 oldatot csepegtetünk, melynek minden ml-e 0,5 mg NO_3^- -t tartalmaz. A módszer közvetlenül 1—60 mg/l NO_3^- meghatározására alkalmas.

$\text{NO}_3^- \text{ mg/l} = 20 \cdot n \cdot v \cdot x$, ahol n = cseppek száma, v = csepptérfogat és x = a hígítás mértéke, illetőleg a sűrítés mértéke.

IRODALOM

BÁNYAI É., KOCSIS E., MÁZOR L. és RÁDY GY. (1955): Analitikai zsebkönyv. Budapest, 1—272.

MAUCHA R. (1930): Winkler Lajos vízvizsgáló módszereinek alkalmazása a limnológiában. Budapest, 1—247.

MAUCHA R. (1947): Hydrochemische Halbmikro-Feldmethoden. *Arch. f. Hydrobiol.* **41**, 352—391.

MICHAELIS L. und KRÜGER R. (1921): Weitere Ausarbeitung der Indikatoren-methode ohne Puffer. *Biochem. Z.* **119**, 307. Cit. ap. Maucha 1930.

METHODS FOR pH AND NO_3^- DETERMINATION

B. Entz

Summary

Maucha's halfmicro-method is eminently suitable to determine the pH — in the range 8.3—8.8 — of natural waters, when dripping to the *basic sample* 20 drops of 0,25% and to the comparative samples 0,02% solution of alcoholic phenolphthalein. (Adequate values see on the tables.)

The author applied Maucha's dripping method with some modification to Winkler's nitrate-test method. The determination has been carried out by adding to 2,5 experimental matter 2 drops of concentrated sulphuric acid and 6 drops of Haase's chloroformic brucine solution, further by understratifying of 7,5 ml of concentrated sulphuric acid.

The compounding of the investigation samples and concentrated sulphuric acid takes place with a glass-stick (having a flattened end) by moving it up and down. We drip to the comparing solution that kind of KNO_3 , which contents for its every ml 0,5 mg NO_3^- . The method is suitable to the direct determination of 1—60 mg/l of NO_3^- . $\text{NO}_3^- \text{ mg/l} = 20 \cdot n \cdot v \cdot x$, where n = number of drops, v = drops volume, and x = the degree of dilution or concentration respectively.